

УДК 538.8

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АКУСТИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ

Л. Г. БЕЛИНСКАЯ, Б. А. БЕЛИНСКИЙ

(Кафедра физики)

В последние годы в результате систематических комплексных исследований водных растворов аминокислот на базе акустической спектроскопии [3—5] в широких диапазонах ультразвуковых частот, давлений, температур и концентраций получен богатый экспериментальный материал, требующий глубокого анализа на основе теории жидкого состояния вещества [6—8]. Определенное развитие эта теория получила в работах [12—15].

Водные растворы аминокислот — это слабые электролиты [9, 10] и, очевидно, многие их свойства могут быть поняты с учетом явления сольватации (гидратации).

Наличие взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, а также наличие в растворах сольватов (гидратов) и необходимость детального исследования их свойств отмечались еще в трудах Д. И. Менделеева [18], однако до сих пор нет однозначности в определении понятия гидратации и ее количественной характеристики — числа гидратации.

В настоящее время существуют два основных подхода в объяснении явления гидратации: термодинамический и кинетический. Первый связан с представлениями о термодинамической устойчивости агрегата ион-молекулы растворителя и изучением термодинамических свойств растворов, второй — с рассмотрением влияния ионов на трансляционное движение окружающих их

молекул растворителя, с исследованием кинетических свойств растворов (вязкости, диффузии и др.).

При изучении, например, гидратации водных растворов аминокислот мы, следуя [20], будем считать, что число гидратации приближенно можно оценить по количеству сольватированных молекул растворителя, которое приходится на одну молекулу растворенного вещества в гидрате.

Отсутствие строгой границы гидрата придает понятию «число гидратации» полукачественный характер, однако и в этом приближении оно позволяет получить определенную информацию о свойствах гидратации.

По-видимому, гидратное число определяет силовую характеристику квази-частиц, состоящих из биомолекулы (как ионного центра) и сильно взаимодействующих с ней молекул растворителя [12]. У этой квази-частицы (гидрата) сложные структурные и силовые особенности, существенным образом зависящие от термодинамического состояния среды (P , V , T), концентрации раствора и от его физико-химических свойств. Отчасти именно этим и можно объяснить некоторую неоднозначность в определении явления гидратации и ее количественной оценке.

Известны различные экспериментальные способы определения чисел гидратации [1]. Одним из них является акустический ме-

тод, развиваемый А. Г. Пасынским [20]) и И. Г. Михайловым [18]. Предполагается, что молекулы растворителя (воды), связанные в гидраты, несжимаемые [20], так как они уже сжаты электростатическим полем ионов. Поэтому при внешнем воздействии, например акустического поля, подвергаются сжатию лишь молекулы воды, не находящиеся в гидратной оболочке. Кроме того, считаются равными плотности растворителя (воды) и гидратного комплекса (ρ_0). Это позволяет рассчитать число гидратаций по формуле Пасынского [19]:

$$Z_n = \frac{(1-g)M}{gM_0} \left(1 - \frac{\beta}{\beta_0}\right), \quad (1)$$

где g — концентрация; M и M_0 — молекулярные массы растворенного вещества и растворителя, а β и β_0 — соответственно сжимаемости раствора и растворителя.

И. Г. Михайлов [18], считая, как и А. Г. Пасынский, сольватные комплексы несжимаемыми, но принимая для плотности раствора выражение

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{V_n}{V}\right) + \frac{c}{\mu} \cdot \frac{c}{M} (M - M_0 Z), \quad (2)$$

где c — концентрация раствора (кг/м³), входит число гидратации в виде

$$Z_M = \frac{\rho - \rho_0 \frac{\beta}{\beta_0} - c}{c} \cdot \frac{M}{M_0}. \quad (3)$$

Выше указаны работы термодинамического направления.

К работам кинетического направления относится [24]. В ней рассматривается связь коэффициента переноса — сдвиговой вязкости с так называемым несжимаемым объемом водных растворов электролитов согласно соотношению

$$\eta_{отн} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \varphi, \quad (4)$$

где η и η_0 — соответственно вязкость раствора и растворителя; φ — доля объема, занимаемого препятствием, которую можно представить в виде $\varphi = cv$, где c — молярная концентрация; v — молярный объем сферы, состоящий из молекулы растворенного вещества с прочно связанными в ней молекулами воды. По изменению φ можно качественно оценить поведение гидратации.

В настоящее время появилась возможность рассмотреть явление гидратации с единой точки зрения, учитывая при этом как равновесные, так и неравновесные свойства растворов исходя из представлений о природе жидкости [2, 14]. Жидкость как система многих взаимодействующих частиц эквивалентна квантованному полю. Оно подчиняется фундаментальному принципу симметрии, который можно сформулировать следующим образом: уравнение состояния равновесной устойчивой системы многих взаимодействующих частиц независимо от

того, какой статистике подчиняются ее элементарные возбуждения, инвариантно относительно оператора рождения этих возбуждений.

Последовательно применяя данный принцип к жидкости, можно прийти к следующим выводам:

жидкость представляет собой Бозе-конденсат квазичастиц акустической природы, и ее нелинейное уравнение состояния в акустических параметрах будет иметь вид

$$\begin{aligned} \rho c^2 &= \Gamma_s (P_i + P) = \Gamma_s T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = (5) \\ &= \Gamma_s T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \end{aligned}$$

где

ρ — плотность жидкости; $C = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s}$ — адиабатическая скорость звука,

$$\Gamma_s = 1 + 2Ra_s = \gamma \Gamma;$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln P_{om}}{\partial \ln \rho} \right)_T = \\ &= 1 + 2Ra_T; \end{aligned}$$

$$Ra_s = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial \ln \rho} \right)_S; \quad Ra_T = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial \ln \rho} \right)_T;$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}; \quad C = \gamma C_T; \quad C_T = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T}.$$

$P_i = \left(\frac{\partial U_{np}}{\partial V} \right)_T$ — внутреннее давление жидкости, определяемое потенциалом сил притяжения U_{np} .

Давление, определяемое потенциалом сил отталкивания молекул, выражается соотношениями

$$P_{от} = P_{терм} = P_i + P,$$

$$P_{терм} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (6)$$

где $P_{терм}$ и P — соответственно термическое и внешнее давление.

Строго говоря (5), это не только уравнение состояния термодинамической системы, определяющее ее равновесные свойства в соответствии с классической термодинамической и статистической физикой, но и нелинейное уравнение акустического поля жидкости, учитывающее свойства ее основного состояния и ее элементарных возбуждений. Его можно рассматривать как аналог нелинейного уравнения Гейзенберга [18] для спинорного поля и как аналог уравнений Бозе- и Ферми-жидкостей [15, 16, 20].

Нелинейные параметры Γ_s , Γ , Ra_s , Ra_T уравнения (5) независимо от того, какой статистике подчиняются элементарные возбуждения, содержат информацию о всех видах взаимодействия акустического поля с веществом и учитывают как равновесные, так и неравновесные его свойства.

В этом смысле у нормальной жидкости согласно принципу соответствия и при конечных температурах сохраняются основные свойства, характерные для квантовой жидкости: наличие основного («вакуумного») состояния и элементарных возбуждений.

Ниже будут рассматриваться преимущественно свойства жидкости, типичные для Бозе-конденсата.

Равновесная часть нелинейных параметров, определяемая абсолютно упругими соударениями молекул, характеризует основное равновесное состояние жидкости. Неравновесная составляющая нелинейных параметров, или их дисперсия, описывает процессы рождения и уничтожения элементарных возбуждений — различного рода квази-частиц с определенным временем жизни (временем релаксации). Эти процессы можно описать и на основе корреляционной теории сложных стационарных автоматических систем.

По сути дела, уравнением состояния жидкости в обычном понимании этого слова, учитывающим только его равновесные свойства, является уравнение (6). Оно показывает, что термическое давление, с одной стороны, равно сумме внутреннего и внешнего давлений, как это следует из термодинамики

$$P_{терм} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P.$$

С другой стороны, термическое давление равно давлению сил отталкивания: $P_{тер} = P_{от}$. Таким образом, в реальной жидкости термическое давление уравновешено давлением, определяемым силами отталкивания молекул (процесс стохастический в виду короткодействия сил отталкивания), и суммой давлений ($P_i + P$). Указанная особенность жидкости долгое время не привлекала внимание исследователей, между тем ее учет очень важен при изучении свойств этой жидкости.

Давление $P_{от}$ можно представить проще, чем многообразие суммы давлений ($P_i + P$). В частности, оно может быть записано как функция объема:

$$P_{от} = \frac{A}{V^\Gamma},$$

где A и Γ — const относительно V . Тогда уравнение (6) будет иметь вид

$$P + P_i = \frac{A}{V^\Gamma}. \quad (7)$$

При $T = \text{const}$ и $\Gamma = 7$ уравнение (6) совпадает с известным уравнением состояния жидкости Бачинского, а при $P_i = \text{const}$ и $\Gamma = \text{const}$ — с модернизированным уравнением состояния жидкости Тейта. Кроме того, именно эти условия при $T = \text{const}$ отражают характерные свойства жидкости как Бозе-конденсата.

Действительно, применяя оператор рождения квазичастиц акустической природы

$\left(\frac{\partial}{\partial \rho} \right)_T$ или $\left(\frac{\partial \ln}{\partial \ln \rho} \right)_T$ к уравнению (7) при отмеченных условиях, получим инвариантное относительно этих же операторов уравнение

$$\rho C_T^2 = \Gamma (P_i + P). \quad (8)$$

Далее, умножая на γ , получим изотропное уравнение состояния жидкости (5), инвариантное относительно операторов плотности — операторов рождения элементарных возбуждений:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \rho} \right)_S \text{ и } \left(\frac{\partial \ln}{\partial \ln \rho} \right)_S \text{ при } \Gamma_S = \gamma \Gamma = \text{const} \text{ и } R_{aS} = \text{const}.$$

Важнейшими элементарными возбуждениями жидкости, определяющими ее наиболее важные свойства, являются «дырки» по Френкелю [22]. При достаточно высоких плотностях, давлениях, последние существуют в виде идеального газа элементарных возбуждений. Ниже определенных значений P , ρ , T они начинают взаимодействовать между собой и образуют реальный газ возбуждений, для которого характерно наличие не только «дырок», но и «полостей».

Как отмечалось выше, явление Бозе-конденсации в жидкости типично для слабо-неидеального Бозе-газа [15]. Слабая неидеальность такого газа определяется в основном двумя особенностями реальной жидкости: короткодействием сил отталкивания — $a \ll \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$ (a — длина рассеяния молекулярных сил отталкивания), обеспечивающим существование стохастического механизма, и дальностью действия сил притяжения, которое приводит к возникновению в жидкости среднего потенциального поля сил притяжения, определяющего внутреннее давление — P_i , как плотность энергии сил притяжения. По изотермам $P_i = \text{const}$.

Таким образом, сжимаемость жидкости зависит главным образом от свободного объема молекул, а не от их сжимаемости. Причем изменение свободного объема молекул связано с числом «дырок», которое, в свою очередь, зависит от параметров состояния P , ρ , T . Число «дырок» как элементарных возбуждений согласно статистике Бозе-Эйнштейна определяется соотношением

$$n = \frac{N}{e^{\frac{(P_i + P) \Delta V_h}{kT}} - 1} = \frac{N}{e^{\frac{\rho C^2 \Delta V_h}{F_S k T}} - 1}, \quad (9)$$

где N — полное число молекул; ΔV_h — объем «дырки»; $\Delta A = (P_i + P) \Delta V_h$ — работа, необходимая для перевода одной из молекул в возбужденное состояние при рождении «дырки».

С энергетической точки зрения «дырки» можно отнести к классу сильных возбуждений жидкости. Они связаны с разрывом поля, т. е. вырыванием молекулы. Их рождение подобно рождению позитронов в вакууме при возбуждении электронов, как это следует из теории Дирака.

Слабые возбуждения в жидкости представляют собой фононы с энергией $\epsilon_\phi = \hbar\omega$, где ω — частота акустических колебаний; \hbar — постоянная Планка.

Фононы в жидкостях подобны фотонам в вакууме. Энергетический спектр фононов ограничен частотным спектром, а последний — сверху Дебаевской частотой, обычно оцениваемой соотношением $\hbar\omega_D = kT_D$. В этом случае период тепловых колебаний определяется периодом предельной моды Дебаевского спектра жидкости:

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega_D} = \frac{\hbar}{kT}$$

τ_0 является минимальным временем жизни слабого возбуждения жидкости. В этом состоянии находится максимальное число молекул жидкости, образующих ее основное состояние.

Учитывая, что время жизни возбуждения обратно пропорционально вероятности его возникновения

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{N}{n} = \frac{N}{\frac{N}{e^{\frac{(P_0+P)\Delta V_h}{kT}} - 1}},$$

можно определить время жизни «дырки»

$$\tau = \tau_0 \left(e^{\frac{(P_i+P)\Delta V_h}{kT}} - 1 \right). \quad (10)$$

Это время играет существенную роль в теории вязкости жидкости. При $(P_i+P)\Delta V_h \gg kT$ данное соотношение принимает вид известного соотношения Я. И. Френкеля для времени жизни «дырки».

Согласно рассматриваемым здесь представлениям коэффициенты переноса жидкости определяются спектральной плотностью плотности энергии акустического поля [12]

$$\eta = \sum \eta_i; \quad \eta_i = \frac{\partial(\rho C^2)_i}{\partial \omega},$$

где η_i — i -тый коэффициент переноса.

Для сдвиговой вязкости из этих соображений следует выражение

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{3}{4} \rho C^2 \tau = \frac{3}{4} \Gamma_S (P + P_i) \tau = \\ &= \frac{3}{4} \Gamma_S T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tau = \\ &= \frac{3}{4} \Gamma_S T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tau, \end{aligned} \quad (11)$$

где τ — тождественно времени жизни «дырки», если механизм рождения и уничтожения последней является единственным

механизмом, определяющим коэффициент вязкости.

Подставляя (10) в (11), получим

$$\eta = \frac{3}{4} \rho C^2 \tau_0 \left(e^{\frac{(P_i+P)\Delta V_h}{kT}} - 1 \right). \quad (12)$$

Или

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{3}{4} \Gamma_S (P + P_i) \tau_0 \times \\ &\times \left(e^{\frac{(P_i+P)\Delta V_h}{kT}} - 1 \right); \\ \eta &= \frac{3}{4} \Gamma_S T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \tau_0 \times \\ &\times \left(e^{\frac{(P_i+P)\Delta V_h}{kT}} - 1 \right); \\ \eta &= \frac{3}{4} \Gamma_S T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \tau_0 \times \\ &\times \left(e^{\frac{(P_i+P)\Delta V_h}{kT}} - 1 \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Интересно отметить, что в области сравнительно низких давлений в простых жидкостях «дырки» образуют полости, для которых справедливо уравнение состояния $(P_0+P)\Delta V_h = kT = T\Delta S_h$, (14) где ΔS_h — изменение энтропии при возникновении «дырки».

В этом случае (13) можно преобразовать к следующему виду:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\frac{3}{4} \Gamma_S (P_i + P) \Delta V_h N \frac{\hbar}{kT}}{\Delta V_h \frac{N_A}{e^{\frac{(P_i+P)\Delta V_h}{kT}} - 1}} = \\ &= \frac{\frac{3}{4} \Gamma_S \frac{\Delta S_h}{k} N_A \hbar}{\Delta V_h \frac{N_A}{e^{\frac{\Delta S_h}{k}} - 1}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Но

$$\Delta V_h \frac{N_A}{e^{\frac{(P_i+P)\Delta V_h}{kT}} - 1} = V_M - B.$$

представляет собой свободный объем, рассчитанный на киломоль; N_A — число Авогадро, B — const.

После преобразований, учитывая, что $\Delta S_h = k$, и переходя к удельным объемам, получим

$$\eta = \frac{\frac{3}{4} \Gamma_S N_A \hbar \frac{1}{M}}{v - b} = \frac{\text{const}}{v - b}, \quad (16)$$

где $v = \frac{V_M}{M}$; $b = \frac{B}{M}$; M — масса киломоля.

Уравнение (16) определяет закон А. И. Бачинского для сдвиговой вязкости [2],

справедливый для неассоциированных жидкостей только при сравнительно низких давлениях. Интересно, что const оказалась функцией важных универсальных постоянных:

$$\text{const} = \frac{3}{4} \Gamma_s \hbar \frac{N_A}{M} = \frac{3}{4} \Gamma_s \hbar \frac{1}{m},$$

где m — масса молекулы.

Для ассоциированных жидкостей формула Бачинского непригодна, поэтому при исследовании гидратации в водных растворах аминокислот мы будем пользоваться формулами (11), (12) и (13).

Важнейшая характеристика жидких растворов электролитов — гидратация (число гидратации) является сложной функцией их термодинамического состояния, существенным образом зависящей от акустических свойств. Гидратация связана и с кинетикой теплового движения частиц в растворе, причем его вязкостные свойства также выражаются через акустические параметры, зависимость между которыми сложнее, чем в формуле Бачинского.

Следовательно, необходимо глубокое изучение акустического поля водных растворов электролитов, что весьма эффективно осуществляется на основе изэнтропийного уравнения состояния жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакеев М. И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. Алма-Ата: Наука, 1978. — 2. Бачинский А. И. Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 3. Белинская Л. Г., Ахриев А. С., Ниукканен А. В. Исследование водных и спиртовых растворов d1-пролина акустическим методом. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 5, с. 191. — 4. Белинская Л. Г., Ульмасова М. Х. Исследование релаксационных процессов в жидких водных и спиртовых растворах аминокислот. — В сб.: Материалы Всесоюз. симпоз. по проблеме релаксац. явлений в жидкостях. Душанбе, 1969, с. 27. — 5. Белинская Л. Г., Ахриев А. С. Акустические исследования водных и спиртовых растворов некоторых аминокислот. — В сб. докл. I Всесоюз. симпоз. по акустич. спектроскопии. Ташкент, 1976, с. 176. — 6. Белинская Л. Г., Ахриев А. С., Пещанская Л. Г. Исследования акустической релаксации в растворах некоторых аминокислот. — В сб.: Материалы V совещ. по физ.-хим. анализу жидких систем. Каунас, 1973, с. 31. — 7. Белинская Л. Г., Ульмасова М. Х. Исследование термодинамических и кинетических свойств жидких водных и спиртовых растворов аминокислот акустическим методом. — В сб.: Материалы IV Междунар. биофиз. конгресса. М., 1972, с. 272. — 8. Белинская Л. Г., Ахриев А. С. К вопросу об акустической релаксации в аминокислотах. — В сб.: Применение ультразвукустики к исследованию веществ. М., 1977, вып. 26, с. 51. — 9. Белинская Л. Г., Ульмасова М. Х. Исследования акустических и других физико-химических свойств водных растворов пирролидин- α -карбоновой кислоты. — В сб.: Применение ультразвукустики к исследованию вещества. М., 1969, с. 25. — 10. Белинская Л. Г., Ульмасова М. Х. Ис-

дование акустических и других физических свойств водных растворов валина и серина. — В сб.: Применение ультразвукустики к исследованию вещества. М., 1969, с. 34. — 11. Белинский Б. А. Акустическое поле, тепловое движение и элементарные возбуждения в жидкости. — В сб.: Применение ультразвукустики к исследованию веществ. М., 1977, вып. 29, с. 75. — 12. Белинский Б. А. Некоторые вопросы акустической спектроскопии жидкости. — В сб.: Докл. I Всесоюз. симпозиума по акустооптической спектроскопии. Ташкент, 1976, с. 311. — 13. Белинский Б. А. Уравнение состояния и акустическая спектроскопия жидкости. — В сб.: Материалы I Всесоюз. симпозиума по акустич. спектроскопии. Ташкент, 1978, с. 118. — 14. Белинский Б. А., Ярко В. А. Изэнтропийное уравнение состояния, нелинейные параметры и молекулярная кинетика жидких бромистого этила и этилового эфира. — В сб.: Применение ультразвукустики к исследованию вещества. М., 1980, вып. 30, с. 9. — 15. Боглюбов Н. Н. Избр. тр. по статистической физике. М., 1979. — 16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. — 17. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М., 1964, с. 138. — 18. Нелинейная квантовая теория поля. — Сб. статей. М., 1959. — 19. Пасынский А. М. Сжимаемость и сольватация растворов электролитов. ЖФХ, 1938, 11, с. 606. — 20. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М., 1967. — 21. Физический энциклопедический словарь. Т. I. М., 1960. — 22. Френкель Я. И. Сб. избр. тр. Т. 3, М. — Л., 1959. — 23. Эйнштейн А. — Ann. Phys., 1906, b. 19, N 2, p. 289.

Статья поступила 7 апреля 1981 г.

SUMMARY

The hydration phenomenon in electrolyte water solutions may be expressed by the non-linear quantum theory of the acoustic field of liquid. The fundamental principle of the field symmetry is formulated: the equation for the state of the equilibrium stable system of interacting particles, irrespective of the fact which statistic its elementary excitations adhere to, is invariant relative to the operator of the genesis of the excitations.

On the basis of this principle an isoentropic equation for the state of the acoustic field of liquid is deduced which contains full information about equilibrium and non-equilibrium properties of liquid on a kinetic level.

It is found that the main state of liquid is Bose-condensate, an important role in Bose-condensation being played by quasi-particles — holes.